

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 3 月 18 日 (18.03.2004)

PCT

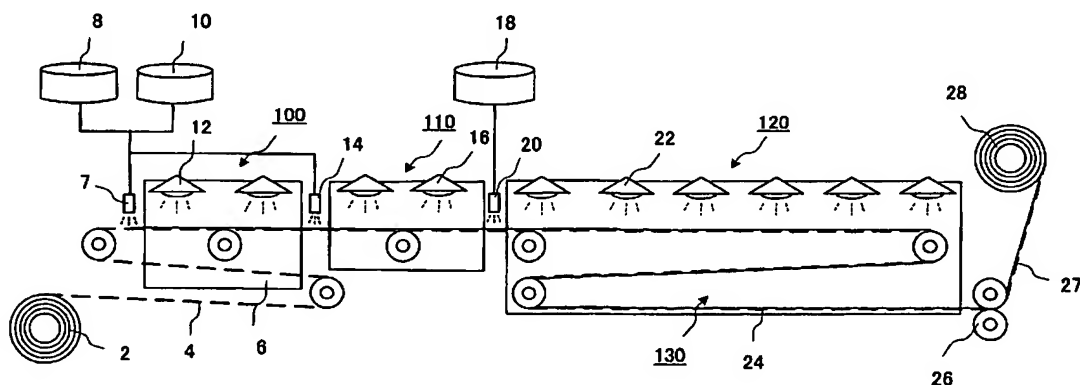
(10) 国際公開番号
WO 2004/022840 A1

- (51) 国際特許分類: D06M 15/263, 14/10, 13/203, D06C 11/00, C08F 20/06, 2/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011149
- (22) 国際出願日: 2003 年 9 月 1 日 (01.09.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-258413 2002 年 9 月 4 日 (04.09.2002) JP
特願2002-290358 2002 年 10 月 2 日 (02.10.2002) JP
特願2003-159488 2003 年 6 月 4 日 (04.06.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大王製紙株式会社 (DAIO PAPER CORPORATION) [JP/JP]; 〒799-0492 愛媛県伊予三島市紙屋町2番60号 Ehime (JP). 東亜合成株式会社 (TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒105-8419 東京都港区西新橋1丁目14-1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 野村 幸司 (NO-MURA, Kouji) [JP/JP]; 〒455-0026 愛知県名古屋市港区昭和町17番地23 東亜合成株式会社生産技術研究所内 Aichi (JP). 美保 享 (MIHO, Susumu) [JP/JP]; 〒455-0026 愛知県名古屋市港区昭和町17番地23 東亜合成株式会社生産技術研究所内 Aichi (JP). 山本 浩司 (YAMAMOTO, Koushi) [JP/JP]; 〒455-0026 愛知県名古屋市港区昭和町17番地23 東亜合成株式会社生産技術研究所内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 高畑 靖世 (TAKAHATA, Yasuyo); 〒170-0013 東京都豊島区東池袋3丁目1番4号メゾンサンシャイン1004号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AU, BR, CA, CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING WATER-ABSORBING COMPOSITE

(54) 発明の名称: 吸水性複体の製造方法



(57) Abstract: A method for producing a water-absorbing composite which comprises the steps of (A) and (B): (A) a step of spraying an aqueous monomer solution containing acrylic acid and/or its salt onto a fibrous substrate having been raised by heating, to thereby allow the fiber constituting the fibrous substrate to carry drops of the aqueous monomer solution, and (B) a step of polymerizing the monomer present in the drops, to thereby prepare the water-absorbing composite having water-absorbing resin particles attached to the fiber; a method for producing a heat-compressed water-absorbing composite which comprises a step (C) of compressing the above water-absorbing composite while heating; and a method for producing a laminate type water-absorbing composite which comprises a step (D) of compressing a laminate prepared from the water-absorbing composite and another fibrous substrate while heating, to fuse the composite with the another substrate.

[続葉有]



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明により、下記工程（A）及び（B）、
（A）加熱して起毛させた繊維質基材に、アクリル酸および／又はその塩を含む単量体水溶液を噴霧して前記繊維質基材を構成する繊維に前記単量体水溶液の液滴を担持させる工程、
（B）前記液滴中の単量体を重合させることにより吸水性樹脂粒子が前記繊維に付着した吸水性複合体を得る工程、
からなる吸水性複合体の製造方法と、上記吸水性複合体を更に熱圧縮する工程（C）を含む熱圧縮された吸水性複合体の製造方法、及び前記吸水性複合体と繊維質基材とを重ねて得られる積層体を熱圧縮することにより、吸水性複合体と繊維質基材とを熱融着させる工程（D）を含む積層型吸水性複合体の製造方法が開示される。

明細書

吸水性複合体の製造方法

5 技術分野

本発明は、吸水性複合体の製造方法に関する。また、本発明は、吸水性複合体と繊維質基材とを貼着してなる積層型吸水性複合体の製造方法に関する。本製造方法により得られる吸水性複合体及び積層型吸水性複合体は、柔軟性を保持しつつ、高い吸水速度及び高い吸水量を
10 発現するという優れた性質を有し、紙おむつ、生理用ナプキン等の製造原料として有用である。

背景技術

従来、紙おむつ、生理用ナプキン等に用いられる吸水性シートには、
15 紙、パルプ、不織布等の繊維質基材に、架橋したポリアクリル酸等の吸水性樹脂粒子を均一に分散させた後、繊維質基材に該樹脂粒子を固着させたものがある。しかし、この吸水性シートは、吸水性樹脂粒子が繊維質基材に確実に固着されているものが少なく、該樹脂粒子が繊維質基材から脱落しやすい。またその製造も、固体粉末を取扱うので、操作が煩
20 雑になる。

上記問題を解決するため、アクリル酸及びアクリル酸塩からなる単量体水溶液を繊維質基材に噴霧した後、これに電離放射線や微粒子イオン化放射線等を照射する工程からなる吸水性シートの製造方法が提案されている。この方法においては、電離放射線等を照射することにより、前
25 記噴霧した単量体を重合させ、吸水性樹脂を繊維質基材に固着させる。なお、このようにして製造される吸水性樹脂と繊維質基材とが一体となった成形体は吸水性複合体と称されることがあり、本発明においても、

吸水性複合体という言葉と同様な意味で使用する。

特開平 1 - 2 9 2 1 0 3 号公報（第 1 ～ 3 頁）には、繊維質基材上に担持された単量体水溶液に紫外線（UV）を照射して単量体を重合させることにより、上記と同様の吸水性複合体を製造する方法が開示されている。同公報には、単量体水溶液に UV 照射することにより単量体の大半を重合させた後、未反応単量体が残らないように電子線を照射し、さらにその後に UV を照射して単量体の重合転換率を高めることが好ましいと記載されている。上述のように、UV 重合法を採用する場合においても、未反応単量体が残存しない吸水性複合体を製造するためには、複雑な製造工程を採用する必要がある。

特開平 2 0 0 0 - 3 2 8 4 5 6 号公報（請求項 1）には、レドックス系の重合が進行中の単量体水溶液滴を落下させて繊維質基材に付着させ、繊維質基材上で重合を完了させる方法が記載されている。この方法を採用することにより、吸水能及び保水能が高い吸水性複合体を製造できると記載されている。

特開平 9 - 6 7 4 0 3 号公報（特許請求の範囲）には、吸水性複合体を構成する繊維質基材の空隙率は 5 0 ～ 9 9 . 5 % が好ましいこと、基材に担持させる吸水性樹脂粒子の 1 次粒子径は 5 0 ～ 1 0 0 0 μm が好ましいこと、また基材 1 m^2 当りの吸水性樹脂の付着量は 1 0 ～ 5 0 0 g が好ましいことが記載されている。

上記 3 公報に記載された方法は、繊維質基材上で単量体水溶液を重合させる方法であるため、得られる吸水性樹脂粒子は繊維に付着して一体となっている。このため、これらの方法においては、粉末の吸水性樹脂を繊維質基材に分散させる前記方法を採用する際に生じる問題点の多くが解決される。

しかしながら、前記各公報に記載された吸水性複合体は吸水速度が不

十分である。特に、おむつ等の衛生用品への用途には、より吸水速度の高い吸水性複合体が求められている。

これらの問題点を解決する為に、繊維質基材の面方向に沿って縞模様となるように交互に繊維質基材の繊維密度に大小を施した繊維ウェブを
5 繊維質基材として利用する方法が提案されている（日本国特許第2554136号（請求項1））。

この発明によれば、このような繊維ウェブ上にモノマーを塗工する場合、該繊維ウェブ上でモノマーの液滴が重合前に合一化したり、或いは繊維中にしみ込んでしまう。その結果、このモノマーを重合させて製造
10 した吸水性複合体中の吸水性樹脂の分布は不均一で、且つ吸水性複合体の柔軟性が損われる傾向にある。

発明の開示

本発明者らは、前記問題を解決するために鋭意検討した結果、加熱
15 することにより起毛させた繊維質基材を用い、この繊維質基材に単量体の水溶液を霧状にして塗布した後、塗布した単量体水溶液の微細液滴を重合させるという手段を採用することに想到した。この手段を採用することにより、繊維質基材を構成する各繊維に互いに独立した微細な略球状の吸水性樹脂粒子を数珠状に付着させることができた。こ
20 のようにして製造した吸水性複合体は、吸水性樹脂の担持量に比例して吸水量が増加することを見出した。

更に、本発明者らは吸水性樹脂粒子を付着させる不織布の引張強さが従来用いられている不織布の引張強さよりも小さい特定の範囲にある場合、この不織布を用いて製造する吸水性複合体は大きな吸水量を
25 示すことを見出した。引張強さが小さい不織布を用いて製造した吸水性複合体を吸水させると、吸水時に吸水性樹脂粒子は大きく膨潤するが、不織布の引張強さが小さいため簡単に不織布が変形する。その結

果、吸水性樹脂粒子の膨潤が妨げられることが無い。このため、引張強さが小さい不織布を用いて製造した吸水性複合体は吸水量が極めて大きくなると本発明者らは考えた。

本発明者らは、上記知見に基づき第 1 の発明を完成するに至った。

5 第 1 の発明は、以下に記載するものである。

下記工程 (A) 及び (B) 、

(A) 加熱して起毛させた繊維質基材に、アクリル酸および／又はその塩を含む単量体水溶液を噴霧して前記繊維質基材を構成する繊維に前記単量体水溶液の液滴を担持させる工程、

10 (B) 前記液滴中の単量体を重合させることにより吸水性樹脂粒子が繊維質基材を構成する繊維に付着した吸水性複合体を得る工程、
からなる吸水性複合体の製造方法。

更に本発明者らは、上記吸水性複合体を熱圧縮することにより、水分の拡散速度及び吸収した水を放出し難い性質（逆戻り防止特性）が著しく向上することを見出し、第 2 の本発明を完成するに至った。

15

第 2 の発明は以下に記載するものである。

下記工程 (A)、(B)、及び (C)、

(A) 加熱して起毛させた繊維質基材に、アクリル酸および／又はその塩を含む単量体水溶液を噴霧して前記繊維質基材を構成する繊維に前記単量体水溶液の液滴を担持させる工程、

20

(B) 前記液滴中の単量体を重合させることにより吸水性樹脂粒子が繊維質基材を構成する繊維に付着した吸水性複合体を得る工程、

(C) 前記工程 (B) で得られる吸水性複合体を熱圧縮する行程、
からなる吸水性複合体の製造方法。

25 また更に、本発明者らは上記吸水性複合体と繊維質基材とを熱融着させて一体化させた積層型吸水性複合体は、吸水性樹脂粒子が有する吸水能力を効率よく引出し、多量の水分を急速に吸収できることを見出し

た。更に、上記積層型吸水性複合体の表面に熱圧縮による凹凸模様を形成することにより、柔軟性を損うことなく、より高い吸水能力を付与できることを見出した。これらの知見により、第3の本発明を完成するに至った。

5 第3の発明は、以下に記載するものである。

下記工程（A）、（B）、及び（D）、

（A） 加熱して起毛させた繊維質基材に、アクリル酸および／又はその塩を含む単量体水溶液を噴霧して前記繊維質基材を構成する繊維に前記単量体水溶液の液滴を担持させる工程、

10 （B） 前記液滴中の単量体を重合させることにより吸水性樹脂粒子が繊維質基材を構成する繊維に付着した吸水性複合体を得る工程、

（D） 前記工程（B）で得られる吸水性複合体と繊維質基材とを重ねて積層体を得、次いで一對のロールのうち少なくとも一方のロールが加熱されているロール間に前記積層体を通過させて前記積層体を熱圧縮す

15 ることにより、吸水性複合体と繊維質基材とを熱融着させる工程、
からなる積層型吸水性複合体の製造方法。

吸水性複合体の製造方法に関する第1の発明においては、繊維質基材を予め加熱して起毛処理しているので、繊維質基材を構成する各繊維に吸水性樹脂粒子を確実に、互いに独立していわゆる数珠繋ぎの状態
20 で付着できる。このようにして製造した吸水性複合体は、その内部に吸着性樹脂粒子が互いに独立して均一に分散されているので、吸水速度が高く、吸水量が大きく、且つ柔軟性が高い。このため第1の発明により製造する吸水性複合体は、例えば紙おむつ等の衛生材料に好
25 適である。

更に、後述する測定条件下で得られる引張強さが50～300g／25mmの不織布を繊維質基材として使用する場合は、吸水性樹脂粒

子の膨潤が妨げられることが無く、このため大きな吸水量を示す吸水性複合体を得ることができる。

また、前記第 2 の発明においては、上記吸水性複合体を更に熱圧縮するので、得られる吸水性複合体の吸水量、吸水速度及び吸引速度を大幅に高めることができる。この熱圧縮の際に、吸水性複合体の表面に凹凸模様を付ける場合は、吸水速度、吸水量等を更に高めることができる。

積層型吸水性複合体の製造方法に関する第 3 の発明においては、上記吸水性複合体と、繊維質基材とを張合わせて一体化して積層複合体化することにより、吸水性複合体が有する吸水能力を効率よく引出し、多量の水分を急速に吸収できる。更に積層型吸水性複合体の表面に熱圧縮による凹凸模様を形成する場合は、柔軟性を損うことなく、より高い吸水能力を発揮することができる。

15 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の吸水性複合体の連続的製造方法に用いる製造装置の一例を示す構成図である。

第 2 図（A）は実施例 1 で製造した吸水性複合体を示す電子顕微鏡写真、（B）は比較例 1 で製造した吸水性複合体を示す電子顕微鏡写真である。

第 3 図は、失禁用ライナーの構成を示す概略図で、（a）は、実施例 7 の吸水性複合体を用いた場合、（b）は実施例 8 の吸水性複合体を用いた場合、（c）は参考例 1 の吸水性複合体を用いた場合を示す。

図 1 中、2 は繊維質基材ロール、4 は繊維質基材、6 は起毛処理部、7 及び 14 はスプレーノズル、8 は単量体水溶液槽、10 は添加剤槽、12 と 16 と 22 は紫外線ランプ、18 は表面処理剤槽、20 は表面

-7-

処理剤塗工用スプレーノズル、24は吸水性複合体、26は熱圧縮ロール、27は熱圧縮された吸水性複合体、28は製品吸水性複合体ロール、100は第1重合処理部、110は第2重合処理部、120は第3重合処理部、130は保温部、52は不織布、54は吸水性複合体、56はトイレットペーパー、58は不織布、60はポリエチレンシートである。

発明を実施するための最良の形態

(第1の発明)

10 工程(A)

本発明の製造方法において、出発原料として用いる繊維質基材としては、加熱による起毛が容易に行える点で不織布が好ましい。不織布は、一般的にはベース繊維同士をバインダー繊維で熱融着させることにより製造される。

15 本発明において使用する不織布は、繊維度(繊維の太さ)2.0～20 dtex、繊維長32～128mmのベース繊維を用いて製造された不織布が好ましい。ベース繊維の繊維度が2.0 dtex未満である場合は、得られる不織布の通気性が不足し易い。一方、ベース繊維の繊維度が20 dtexを越える場合は吸水性樹脂の付着量を多くすることが難しい。

20 ベース繊維の繊維長が32mm未満の場合は、不織布を加熱する起毛処理を行っても繊維の起毛の程度が不足し、その結果得られる吸水性複合体中の吸水性樹脂の付着量が過少となり易い。一方、ベース繊維の繊維長が128mmを越える場合は、不織布製造の際に行われるカーディング処理が難しくなる。

25 不織布の目付けとしては10～100 g/m²が好ましい。不織布の嵩高性は、不織布1g当りの容積すなわち比容積で0.1×10²

～ 2. 0 × 1 0² m l / g が好ましい。

なお、本発明において使用する不織布は、狭義の不織布すなわちバインダー繊維でベース繊維が固着された繊維ウェブの他に、カーディングまたはエアレーシングしたウェブおよび繊維のゆるいパッドを総称する。

レーヨン、木綿、再生セルロース繊維等の親水性繊維を少量成分として含有する不織布も好ましい。

ベース繊維の素材としては、後述するように単量体水溶液を霧状にして基材表面に塗布する際に単量体水溶液が微細液滴状に繊維に付着する点で、非親水性樹脂が好ましい。具体的にはポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニルおよびポリ塩化ビニリデン等の公知の繊維が挙げられる。

かかる非親水性樹脂からなる繊維をベース繊維として含む不織布は、単量体水溶液（重合後は吸水性樹脂粒子になる）を微細液滴状にベース繊維に付着できる点では好ましい。しかし、ベース繊維そのものにある程度の親水性がないと、これらのベース繊維を使用して得られる吸水性複合体を紙おむつや生理用品等の製品にして、これらの製品を使用する場合、液洩れ等が発生し易い。このため、本発明において使用する不織布は、親水化処理を施した不織布が好ましい。

親水化処理としては、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンフェノールエーテル、ポリオキシエチレンソルピタンエステル、ポリオキシエチレンアルキル脂肪酸エステルまたはポリオキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマー等のノニオン性界面活性剤、高級脂肪酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルコハク酸塩またはアルキル硫酸エステル塩等の公知のアニ

オン系界面活性剤等を不織布にコーティングする処理が好ましい。

具体的な親水化処理方法としては、ベース繊維を紡糸する際に紡糸液に上記界面活性剤（親水化剤）を混合しておき、この混合液を用いて紡糸する方法がある。また、溶媒等に溶解した親水化剤を紡糸後の
5 繊維に散布する方法もある。

不織布は、通常巻物の形態で出荷されており、その引張強さは横方向（幅の方向）と縦方向（長手方向）とでは一般的に異なる。本発明においては、縦方向の引張強さが以下の範囲内であることが好ましい。なお、本発明における不織布の引張強さは、J I S P 8 1 1 3
10 に準ずる下記の方法によって測定された値である。

すなわち、試験片の幅を25mm、長さを150mmとし、2個のつかみ具の間隔を100mmとし、引張速度を100mm/分とする条件で引張強さを測定する。本発明においては、かかる測定条件で得られる引張強さ（不織布の長手方向で）が50～300g/25mm
15 の不織布が好ましい。さらに好ましくは、引張強さが70～250g/25mmのものであり、特に好ましくは80～200g/25mmのものである。なお、一般的に使用されている不織布の横方向の引張強さは、20～600g/25mmである。本発明においては、不織布の横方向の引張強さは20～200g/25mmが好ましい。

20 縦方向の引張強さが50g/25mm未満の場合は、強度が弱すぎてその取扱い上問題があると共に、吸水性複合体の吸水時の保形性が不十分になる。引張強さが300g/25mmを超える場合は、吸水時の膨潤が抑制され、吸水性複合体の吸水量が減少する傾向にある。

不織布の引張強さは、後述するように不織布を構成するベース繊維
25 及びバインダー繊維の材質、繊維度、繊維長、バインダー繊維の配合割合並びにバインダー繊維を部分的に熔融するための熱処理条件（温度及び時間）等を適宜選択することにより調節できる。

不織布の厚さは特に制限が無いが、通常0.5～1.5mm（後述する起毛処理前の状態で）程度が適当である。

本発明においては、上記繊維質基材を加熱して起毛させる。加熱温度は繊維質基材を構成するベース繊維の軟化点付近が好ましく、具体的には70～150℃から選択される。加熱時間は、加熱温度によって異なるが、通常数～180秒間が適当である。さらに好ましい加熱条件は、90～120℃、1～30秒間である。加熱方法は限定されず、加熱炉内を所定時間かけて繊維質基材を通過させてもよいし、熱風を繊維質基材に吹きつけても良く、または赤外線ランプ等を用いて加熱してもよい。

上記の方法等による加熱により、繊維質基材を構成する繊維の一部が基材面上に毛羽立つ。その結果、通常繊維質基材の体積が起毛処理前の1.3～3.0倍程度に膨らむ。起毛の程度は繊維質基材に含まれているベース繊維の繊維長によって異なる。ベース繊維の繊維長および加熱条件を適宜選択して起毛処理することにより、繊維質基材の体積を起毛処理前の1.5～3.0倍に膨らませることが好ましい。

なお、不織布または繊維ウェブ等の起毛処理手段としては、加熱以外にも、例えば針山の付いたロールを用いる起毛方法等が知られている。しかし、加熱以外の機械的方法により起毛処理した繊維質基材は、後述する微細液滴状の単量体水溶液を多量にベース繊維に付着させることができない。その結果、得られる吸水性複合体の吸水量および吸水速度は低い。

本発明においては、加熱することによって起毛処理を施された繊維質基材にアクリル酸および／またはその塩（以下アクリル酸系単量体と総称する）を主成分とする単量体の水溶液を霧状にして吹付けて塗布する。

好ましい単量体は、アクリル酸全体のうちの20～90モル%がアルカリ金属塩またはアンモニウム塩に変換されている、アクリル酸とアクリル酸塩の混合物である。アクリル酸系単量体以外の単量体（その他の単量体）も併用することができる。具体例としては、メタクリル酸またはその塩、（メタ）アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートおよび2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸またはその塩等が挙げられる。その他の単量体の好ましい使用量は、アクリル酸系単量体とその他の単量体との合計量を基準にして20モル%以下である。

- 10 単量体水溶液における好ましい単量体濃度は、20～80質量%である。単量体濃度が高い程、繊維質基材上に付着させる吸水性樹脂粒子量が増加する。また単量体を重合させて水を含む吸水性樹脂粒子を得た後、それを乾燥させる際の熱エネルギーを削減できる。従って、できる限り高濃度の単量体水溶液を使用することが好ましい。通常
- 15 は、単量体濃度は単量体の飽和溶解度付近の濃度が選択される。

上記単量体水溶液には、単量体以外に、架橋剤および重合開始剤等を添加することが好ましい。

- 架橋剤としては、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、N,N'-メチレンビスアクリルアミド、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレートおよびトリアリルホスフェート等が例示できる。
- 20

- 25 架橋剤の添加割合は、単量体合計質量に対して100～10,000ppmが好ましく、特に好ましくは1000～5000ppmであ

る。

紫外線照射による重合を採用する場合に使用される光重合開始剤の添加量は、単量体合計質量に対して10～1000ppmが好ましい。光重合開始剤の濃度が10ppm未満の場合は、十分に重合が起
5 らず、また1000ppmを超える場合は得られる吸水性樹脂粒子の重合度が低くなる。

工程（B）

単量体の重合は、一般的なラジカル重合法によって行うことができる。重合開始方法としては、熱分解型ラジカル重合開始剤を用いる熱重
10 合法、紫外線、電子線等の活性エネルギー線の照射により重合開始させる方法等が採用できる。好ましい重合方法は、熱重合法、または光重合開始剤の存在下に紫外線照射する方法（以下、UV照射重合法という）であり、UV照射重合法が特に好ましい。

UV照射重合法を採用する場合に使用する光重合開始剤としては、
15 以下のものが挙げられる。2, 2'-アゾビス（2-アミノジプロパン）塩等のアゾ化合物、1-ベンゾイル-1-ヒドロキシシクロヘキサン及びベンゾフェノン等のケトン、ベンゾイン及びそのアルキルエーテル、ベンジルケタール類、並びにアントラキノン誘導体等を例示できる。

20 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等のベンゾイル系、2, 2'-アゾビス {2-（2-イミダゾリン-2-イル）プロパン} 等のアゾ系のものが好ましい。これらの光重合開始剤の使用量は前述のとおりである。

25 上記光重合開始剤に加えて、熱分解型ラジカル重合開始剤を併用することが好ましい。熱分解型ラジカル重合開始剤としては、過酸化水

素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、*t*-ブチルヒドロパー
オキシド、クメンヒドロパーオキシド等の水溶性ラジカル重合
開始剤が挙げられる。さらにこれらの化合物は、亜硫酸水素ナトリウ
ム、チオ硫酸ナトリウム、*L*-アスコルピン酸またはアミン等の還元
5 性化合物と併用して、レドックス系重合開始剤として使用しても良
い。

上記熱分解型ラジカル重合開始剤を併用することにより、UV重合
と並行的に熱重合が起る。その結果、重合転換率が上がり、得られる
吸水性樹脂粒子中の未反応単量体の残存量が低減される。熱分解型ラ
ジカル重合開始剤の添加量は、単量体合計質量に対して100～50
10 00 ppmが好ましく、特に500～2000 ppmが好ましい。

単量体の重合は温度50～80℃で行うことが好ましい。従って、
熱分解型ラジカル重合開始剤は、水中にて80℃以下で分解してラジ
カルを発生する化合物が好ましい。具体的には、過硫酸アンモニウム
15 や過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩が挙げられる。

単量体水溶液には、連鎖移動剤や界面活性剤等を必要により添加し
ても良い。

上記単量体水溶液は、霧状にして起毛処理を施された繊維質基材に
塗布（噴霧）される。単量体水溶液を霧状にする方法としては、公知
20 の、液体の微粒化技術を利用できる。例えば、滴下法、スプレーノズ
ルを用いた液滴化法、回転盤型アトマイザーを用いた液滴化法、超音
波法等が挙げられる。

繊維質基材に塗布する液滴の平均径は、50～500 μm が好まし
い。平均径が50 μm 未満の場合は、繊維質基材に吹付けた液滴が繊
維質基材に付着することなく繊維質基材の裏側まで突抜けやすくな
25 る。液滴の平均径が500 μm を超える場合は、繊維質基材に液滴が

不均一に付着し易くなる。その結果、得られる吸水性複合体の吸水量および吸水速度が不十分になる場合がある。

5 50～500 μm の大きさの単量体水溶液は重合、乾燥工程を経ることにより、繊維質基材に数珠状に付着した概略30～300 μm の吸水性樹脂粒子になる。

繊維質基材に対する単量体水溶液の好ましい塗布量は、その単量体水溶液を重合させて得られる乾燥吸水性樹脂粒子の繊維質基材に対する付着量が100 g/m^2 以上となる量であり、さらに好ましくは200 g/m^2 以上である。繊維質基材に付着している吸水性樹脂粒子
10 量が100 g/m^2 以下の場合、吸水性複合体の吸水量および吸水速度が不足し易い。単量体水溶液の塗布は複数回に分けて行ってもよい。例えば、最初にスプレー等で単量体水溶液を繊維質基材に塗布し、次いで10～60秒間ほど紫外線を照射した繊維質基材に、再び単量体水溶液を塗布し、更に紫外線を照射する操作を繰り返し行ってもよい。
15

重合に際しては、重合雰囲気窒素ガス等の不活性ガス雰囲気に保ち、酸素を極力排除することが好ましい。

UV重合をさせる場合に用いるランプとしては、250～450 nm の波長の紫外線を照射可能な高圧水銀ランプやメタルハライドランプ等が好ましい。水銀ランプのランプ出力としては、30～240 W/cm が好ましい。好ましい紫外線照射量は100～10000 mJ/cm^2 であり、より好ましくは2000～6000 mJ/cm^2 である。ランプの紫外線照射量が不足する場合は、水銀ランプを多数並ることにより必要な紫外線量を得ることができる。

25 上記のUV重合により単量体の大半（約90%以上）が5～60秒程度で重合する。繊維質基材に担持された単量体水溶液の微細液滴の

重合中の温度は 80 ～ 90℃程度と推測される。

この重合反応の結果、水分を 15 ～ 50 質量％程度および未反応単量体を 0.1 ～ 10 質量％含む含水ゲル状の吸水性樹脂粒子が得られる。

- 5 以下、さらに適当な時間加熱を継続し、未反応単量体を低減させることが好ましい。

含水ゲル粒子を得た直後に、その表面層の架橋度をさらに上げるために、カルボキシル基と反応性を有するエポキシ基等を複数個有する架橋剤（以下表面処理剤という）の水溶液を上記含水ゲル粒子に散布

- 10 することが望ましい。

表面処理剤としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール等のポリオール、エチ

- 15 レンジアミン等のポリアミンを例示できる。表面処理剤の添加量は、吸水性樹脂粒子に対して 100 ～ 1000 ppm が好ましい。

このようにして得られる含水ゲル粒子を乾燥させることにより、目的とする吸水性樹脂粒子が繊維質基材に固定された吸水性複合体が得られる。

20

（第 2 の発明）

上記第 1 の発明の方法で得られる吸水性複合体は、そのまま、前述のような各種の用途に使用できる。しかし、吸水性能（吸水速度、吸水量、液拡散性、液逆戻り防止性等）を更に向上させる目的で、前

- 25 記第 1 の発明の工程（A）、（B）で得られる吸水性複合体を、更に工程（C）で熱圧縮することが好ましい。

工程 (C)

吸水性複合体の熱圧縮は熱プレス、熱ロールまたはエンボスロール等を用いて行うことが好ましい。

- 5 熱圧縮温度は、50～150℃が好ましく、70～120℃がより好ましい。熱圧縮温度が50℃未満の場合は十分な圧縮効果が得られない。熱圧縮温度が150℃を超える場合は、繊維質基材が熱溶融し、得られる吸水性複合体の柔軟性が損われる場合があるので、好ましくない。
- 10 熱圧縮の圧力は、0.01～100MPaが好ましく、0.1～10MPaがより好ましい。

熱圧縮時間は、温度及び圧力により異なるが、1～100秒が好ましい。

- 15 工業的規模で吸水性複合体を熱圧縮する場合は、特に熱ロールを用いることが好ましい。具体的には、一对の熱ロールを10～100kg/cmの線圧になるように加圧しながら、前記吸水性複合体を連続的にロール間に導き、ロール間で熱圧縮する。

- 20 熱圧縮に用いる一对のロール間隙は、熱圧縮される吸水性複合体の厚さにも依存するが、通常10～500μmが好ましい。10μm未満の場合は、繊維質基材が切断される場合があり、また500μmを超える場合は圧縮効果が不十分になる。

上記熱圧縮をすることにより、吸水性複合体はその厚みを10～90%に減少された吸水性複合体になる。

- 25 前記一对のロールは、少なくとも一方のロールに凹凸模様が形成されていることが好ましい。凹凸模様の深さは、0.001mm以上、好ましくは0.01～1mmである。

凹凸模様としては、10mm以下の間隔で線状の凹凸が繰返されて

いる模様（ストライプ模様）または直径 10 mm の円に収まる多角形、円、楕円等の形状の凹凸が 10 mm 以下の間隔で 2 次元的に繰返されている模様等が挙げられる。ストライプ模様の場合、さらに好ましい凹凸の間隔は 0.05 ~ 5 mm であり、多角形、円の繰返しで形成される模様の場合のさらに好ましい凹凸の間隔は 1 ~ 5 mm である。凹凸の繰返し間隔が 10 mm を超える模様や、10 mm の円に収まらない模様の場合は吸水性複合体を圧縮することにより生じる前記本発明の利点が十分発揮されない場合がある。

上記熱圧縮する工程により、吸水性複合体は、熱圧縮され、吸水速度、吸水量、液拡散性、液逆戻り防止性等が更に高められる。

以下、図 1 を参照して、第 1 の発明及び第 2 の発明を取り入れた、吸水性複合体の連続的な製造工程の一例について説明する。

図 1 中 2 は、巻回された不織布からなる繊維質基材ロールである。前記ロール 2 から繰出された繊維質基材 4 は、次いで起毛処理部 6 に送られ、ここで加熱されて、起毛処理が施される。起毛条件は既に詳述した。起毛処理の条件を調節することにより、繊維質基材は嵩高性が増し、繊維質基材の 1 g 当りの容積（比容積）は起毛処理前の繊維質基材の 1.3 倍以上、好ましくは 1.5 ~ 2.5 倍とすることができる。

次いで、上記加熱処理によって連続的に起毛処理を施された繊維質基材 4 に、架橋剤、重合開始剤等が含まれた単量体水溶液が塗布される。前記単量体水溶液の塗布は、単量体水溶液をスプレーノズル 7 により噴霧することにより行われる。図 1 中、8 は単量体及び架橋剤等の水溶液を収納する単量体水溶液槽、10 は重合開始剤等の添加剤水溶液を収納する添加剤槽である。これらの各槽 8、10 中の架橋剤および単量体の水溶液と、重合開始剤等の添加剤の水溶液とは混合され、前記スプレーノズル 7 に供給される。

本例に於いては、重合開始剤として光重合開始剤に加えて、熱重合開始剤を併用している。

上述のようにして単量体水溶液が塗布された繊維質基材 4 は、次いで複数の紫外線ランプ 1 2 を上部に備えた第 1 重合処理部 1 0 0 に送られ、
5 ここで繊維質基材 4 の上方から紫外線が照射される。この紫外線の照射により、繊維質基材 4 に担持された単量体が重合せしめられる。第 1 重合処理部 1 0 0 内は窒素ガス等の不活性ガス雰囲気中に保たれ、酸素は極力排除されている。紫外線ランプ 1 2 としては、水銀ランプや、メタルハライドランプが好ましい。

10 その後、第 1 重合処理部 1 0 0 を通過した繊維質基材 4 に、再度スプレーノズル 1 4 を用いて前記と同じ単量体水溶液が塗布される。これにより、繊維質基材 4 に十分な量の単量体が担持される。

次に、単量体水溶液が塗布された繊維質基材 4 は、第 2 重合処理部 1 1 0 に送られる。第 2 重合処理部 1 1 0 は、第 1 重合処理部 1 0 0 と同様に内部が不活性雰囲気中に保たれている。第 2 重合処理部 1 1 0 の上部には複数の紫外線ランプ 1 6 が備えられており、この紫外線ランプの照射する紫外線により再度塗布された単量体が重合させられる。
15

第 2 重合処理部 1 1 0 の後段には、表面処理剤槽 1 8 内に貯留した表面処理剤を噴霧する表面処理剤塗工用スプレーノズル 2 0 が配備されている。この塗工用スプレーノズル 2 0 により、前記第 2 重合処理部 1 1 0 を通過した繊維質基材 4 に表面処理剤が塗工される。
20

前記表面処理剤塗工用スプレーノズル 2 0 の後段には、第 3 重合処理部 1 2 0 が設けられている。この第 3 重合処理部 1 2 0 は、前記第 2 処理部 1 1 0 と同様に不活性ガス雰囲気中に保たれている。第 3 重合処理部 1 2 0 の上部には複数の紫外線ランプ 2 2 が取付けられている。
25

表面処理剤を塗工された繊維質基材 4 は、この第 3 重合処理部 1 2 0 を通過する際に、紫外線を照射され、残存単量体の光ラジカル重合が行

われると共に、光ラジカル重合の進行に伴い発生する重合熱で温度上昇が起きる。この温度上昇により熱分解型ラジカル重合開始剤が作用して熱重合が開始され、その結果残存単量体は殆ど消滅する。更に、表面処理剤が反応し、生成した吸水性樹脂粒子の表面近傍の架橋密度が高められる。

前記第3重合処理部120の下方には、保温部130が構成されており、前記吸水性樹脂粒子を付着した繊維質基材4がここを通過することにより吸水性樹脂粒子が乾燥され、これにより吸水性複合体24が得られる。

10 保温部130内の温度は70～120℃が好ましい。

上記のようにして製造された吸水性複合体24は、次いで熱圧縮ロール26により熱圧縮される。

熱圧縮された吸水性複合体27はその後巻取られ、これにより吸水性複合体ロール28が得られる。

15

(第3の発明)

前記第1の発明の工程(A)、(B)で得られる吸水性複合体の吸水性能(吸水速度、吸水量、液拡散性、液逆戻り防止性等)を更に向上させる目的で、該吸水性複合体に下記工程(D)による操作を加えて、積層型吸水性複合体を製造することができる。

20

工程(D)

工程(D)においては、前記工程(A)、(B)で得られる吸水性複合体と、別途準備した繊維質基材とを重ねて積層体を得、次いで得られた積層体をロールを用いて熱圧縮することにより積層型吸水性複合体を得る。

25

工程(D)において用いる繊維質基材としては、紙、繊維質パッド、

カーディングされたウェブ、木綿ガーゼのような織布、メリヤス地及び不織布等の繊維質基材が挙げられる。繊維質基材を構成する繊維としては、吸水性に優れている木材パルプ、レーヨン、木綿、再生セルロース等の親水性繊維又は親水性化処理の施された合成繊維が好ましい。

特に好ましい繊維質基材の具体例としては、トイレットペーパー、紙タオル、ナプキン紙、ちり紙およびワッディング等（これらは一般に衛生用紙と総称されている。）が挙げられる。

繊維質基材の厚みは0.05～5mmが好ましく、0.1～1mmがより好ましい。

なお、本発明における繊維質基材の厚みは、繊維質基材を10枚重ね、0.36g/cm²の荷重を掛けた状態での厚みを1/10倍した値を言う。

繊維質基材の目付は、10～100g/m²が好ましい。

繊維質基材の比容積は1～100ml/gが好ましい。

前述したように、上記繊維質基材と工程（A）及び工程（B）を経て製造される吸水性複合体とは、工程（D）において、先ず重ねられて積層体とされる。

次いで、前記積層体は少なくとも一對のロール間を通過させられ、熱圧着される。これにより、前記積層体を構成する吸水性複合体と繊維質基材とは、吸水性複合体の不織布に含まれるバインダー繊維により、熱融着される。これにより、吸水性複合体と基材シートとが一体化された積層型吸水性複合体が得られる。

熱圧着温度は、50～150℃が好ましく、70～120℃がより好ましい。熱圧着温度が50℃未満の場合は十分熱圧着しない。150℃よりも高い場合は吸水性複合体自体が熱溶解することがあり、この場合は得られる積層型吸水性複合体の柔軟性が損われる場合がある。

-21-

熱圧着のための圧力は、 $0.01 \sim 100 \text{ MPa}$ が好ましく、 $0.1 \sim 10 \text{ MPa}$ がより好ましい。熱圧着時間は、熱圧着温度及び熱圧着圧力により異なるが、 $1 \sim 100$ 秒が好ましい。

熱圧着は熱ロールまたはエンボスロール等を用いて行うことが好ましい。具体的には、一対のロールを $1 \sim 100 \text{ kg/cm}$ の線圧になるように加圧しながら、前記吸水性複合体と繊維質基材とを重ねた積層体を連続的にロール間に導き、ロール間で熱圧着する。

熱圧着に用いる一対のロール間隙は熱圧着される積層体の厚さにもよるが、通常 $10 \sim 500 \mu\text{m}$ が好ましい。 $10 \mu\text{m}$ 未満の場合は、吸水性複合体や繊維質基材が切断される場合がある。また $500 \mu\text{m}$ を超える場合は熱圧着が不十分になる。

前記一対のロールは、少なくとも一方のロールに凹凸模様が形成されていることが好ましい。ロールによる熱圧着によって得られる積層型吸水性複合体に形成される好ましい凹凸模様は、前述した第2の発明における工程(C)の熱圧縮の際に形成されると同様な凹凸模様である。

この熱圧着、好ましくは凹凸模様を形成する熱圧着により、吸水性複合体と繊維質基材とが貼着一体化すると共に、吸水性能（吸水速度、吸水量、液拡散性、液逆戻り防止性等）をより一層向上させることができる。

吸水性複合体には、吸水性複合体の片面のみに繊維質基材が貼着された形態のものと、前記吸水性複合体の両面に繊維質基材が貼着された形態のものがある。

25 実施例

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。なお、以下の各例において使用した不織布の引張強さは、JIS P8113に準

ずる下記の方法により、試験片の幅を 25 mm、長さを 150 mm とし、2 個のつかみ具の間隔を 100 mm とし、引張速度を 100 mm / 分とする条件で測定された値である。

5 第 1 の発明

実施例 1

アクリル酸ナトリウム 70 mol %、アクリル酸 30 mol % からなる単量体水溶液（単量体合計含有量 42 質量 %）に、架橋剤として
10 テトラエチレングリコールジアクリレート（東亜合成株式会社製 ア
ロニックス M-240）0.05 質量 %（単量体質量基準）を添加
し、この単量体水溶液を 20℃ に冷却した。次いで、この単量体水溶
液に窒素ガスを吹込み、単量体水溶液中の溶存酸素濃度を 1 ppm 以
下に低減させた。

この単量体水溶液に、光重合開始剤として 1-ヒドロキシシクロヘ
15 キシルフェニルケトン 0.02 質量 %（単量体質量基準）、熱重
合開始剤として過硫酸ナトリウム 0.15 質量 %（単量体質量基準）
を添加した。

一方、PE / PP からなるエアスルー不織布 1（嵩密度 30 cm³ / g、目付 25 g / m²）を 110℃ で、3 分間オープン中で加熱処
20 理して、不織布 2（嵩密度 100 cm³ / g、引張強さ 1700 g / 25 mm）を得た。

スプレーノズルを用いて、不織布 2 に前記調製した単量体水溶液を
476 g / m² となるように塗工した。この単量体水溶液をスプレー
した不織布 2 に、窒素雰囲気下で高圧水銀ランプを用いて紫外線を照
25 射した。紫外線光量は 2500 mJ / cm² であった。

得られた吸水性複合体は柔軟性があり、吸水性樹脂粒子が 200 g

／ m^2 付着していた。

比較例 1

不織布 1 を起毛処理しない以外は、実施例 1 と同様に操作して吸水性複合体を得た。得られた吸水性複合体は剛性があり、吸水性樹脂粒子が 200 g／ m^2 付着していた。

図 2 (A) に実施例 1 で得られた吸水性複合体の電子顕微鏡写真を示す。繊維に細かな粒子状の吸水性樹脂が、いわゆる数珠つなぎになって付着しており、各粒子は相互に独立して存在していることが分る。

図 2 (B) は、比較例 1 で得られた吸水性複合体の電子顕微鏡写真を示す。この場合、吸水性樹脂の形状は独立した球状ではなく、複数の粒子が互いに融合して大きな連続した板状の粒子となっていることが認められる。

実施例 2

実施例 1 で用いた PE／PP からなるエアスルー不織布 1 の代りにポリエチレンテレフタレート (PET) 綿から成る不織布 (嵩密度 90 cm^3/g 、目付 25 g/m^2) を 110℃ で、10 秒間オーブン中で加熱して起毛処理して製造した不織布 3 (嵩密度 140 cm^3/g 、引張強さ 155 $\text{g}/25\text{mm}$) を用いた以外は実施例 1 と同様操作して、吸水性複合体を得た。得られた吸水性複合体は吸水性樹脂が 200 g/m^2 付着した柔軟性のあるものであった。

実施例 3

起毛処理をした、引張強さが 265 $\text{g}/25\text{mm}$ の PET 綿から成る不織布を用いる以外は実施例 2 と同様にして吸水性複合体を得た。得られた吸水性複合体は吸水性樹脂が 200 g/m^2 付着した柔軟性の

あるものであった。

比較例 2

引張強さが 155 g/25 mm である PET 綿から成る不織布を用いる以外は比較例 1 と同様にして吸水性複合体を得た。得られた吸水性
5 複合体は吸水性樹脂が 200 g/m² 付着したやや柔軟性のあるものであった。

実施例 1、2、3、比較例 1、2 の吸水性複合体を以下に記載の試験法により評価した。その結果を表 1 に示した。なお、試験に使用した人工尿は以下の組成のものであった。

10 人工尿（10 kg 当たり）：

尿素／NaCl／MgSO₄・7H₂O／CaCl₂・2H₂O／純水
= 200 g／80 g／8.0 g／3.0 g／9709 g

（人工尿吸水量）

300 ml ビーカーに 6 cm×7 cm に切り出した吸水性複合体お
15 よび人工尿 200 ml を入れ、30 分間室温で放置した。その後、人工尿を吸収して膨潤した吸水性複合体を人工尿から取りだし、200 メッシュの濾布で付着した人工尿をぬぐい去り、その質量を測定した。下記式に従って人工尿吸水量 A（kg/m²）を算出した。

$$20 \quad A = (W1 - W2) / 0.42$$

式中、W1 は吸水後の吸水性複合体の質量、W2 は吸水前の吸水性複合体の質量を示す。

（人工尿吸水速度）

25 300 ml ビーカーに 6 cm×7 cm に切出した吸水性複合体および人工尿 200 ml を入れ、5 分室温で放置して人工尿によって吸水性樹脂粒子を膨潤させた。ついで、200 メッシュの濾布で付着した

人工尿をぬぐい去り、その質量を測定した。下記式に従って人工尿吸水速度 B (kg/m^2) を算出した。

$$B = (W1 - W2) / 0.42$$

5

式中、 $W1$ は吸水後の吸水性複合体の質量、 $W2$ は吸水前の吸水性複合体の質量を示す。表 1 に記載の数値から起毛処理の効果および引張強さの弱い不織布を用いる効果が明瞭である。すなわち、実施例 1 と対応する比較例 1 の効果の差異は、起毛処理の有無によるものであり、また実施例 1 と、実施例 2、3 (これらは引張強さの弱い不織布を用いた例) の効果の差異は、不織布の引張強さの差異を反映するものである。

10

表 1

	人工尿吸水量 (kg/m^2)	人工尿吸水速度 (kg/m^2)	しなやかさ (感触)
実施例 1	6.5	5.1	良
実施例 2	10.9	7.7	良
実施例 3	10.2	7.1	良
比較例 1	4.5	3.3	不可
比較例 2	8.3	4.2	可

15

実施例 1 及び実施例 2 において、30 分間人工尿に浸漬して膨潤した吸水性複合体の寸法を表 2 に示した。実施例 2 の吸水性複合体の寸法が大きく変化しているのが分る。表 2 からは、引張強さの弱い不織布から得られた吸水性複合体は、吸水により形状が大きくなることが分かる。

20

表 2

	膨潤前 (cm×cm)	膨潤後 (cm×cm)
実施例 1	6 × 7	6 . 5 × 7 . 5
実施例 2	6 × 7	6 . 5 × 1 1 . 5

第 2 の発明

5 実施例 4

実施例 1 で得られた吸水性樹脂複合体を、110℃で10秒間アイロンでプレス（圧力0.05MPa）し、吸水性複合体を得た。

実施例 5

10 実施例 1 で得られた吸水性複合体を一对のロール間に通して熱圧縮して、吸水性複合体を得た。一对のロールのうち、一方のロールのみに縦縞模様（幅0.5mm、間隔3mm、深さ0.4mm）を形成した。ロール表面温度80℃、ロール線圧力20kg/cm、ロール間隙10μmであった。

15 実施例 4、5 の吸水性複合体を上記の試験法により評価した。その結果を表 3 に示した。

（人工尿吸引速度）

20 吸水性複合体上に、スポイトを用いて人工尿の1滴を静かに滴下する。滴下時から滴下した人工尿が吸水性複体内に吸収されてその表面上に存在しなくなるまでの時間を測定し、この時間を人工尿吸引速度とした。得られた結果を表 3 に示した。表 3 における実施例 1 と、実施例 4、5（これらは熱圧縮して得られた吸水性複合体）との比較により、熱圧縮により人工尿吸引速度が著しく改善されることが分かる。

表 3

	人工尿吸水量 k g / m ²	人工尿吸水速度 k g / m ²	人工尿吸引速度 s e c
実施例 1	6 . 5	5 . 1	4 3 . 4
実施例 4	6 . 6	5 . 9	2 . 3
実施例 5	6 . 7	6 . 1	1 . 8

第 3 の発明

5 実施例 6

実施例 2 で得られた吸水性複合体をトイレットペーパー（目付け量 20 g / m²）とともに加熱ロール（ロール表面温度 80℃、ニップ圧 70 k g / c m）に送り、熱圧縮を行った。ロールはダイヤ柄（一辺長さ 2 mm）の凹凸模様（深さ 0 . 6 mm）を形成したものであった。これによりヒートエンボスを施した積層型吸水性複合体を得た。

実施例 7

実施例 2 で得られた吸水性複合体を親水性化処理の施された P E / P E T からなるエアスルー不織布（厚み 0 . 9 mm、目付け 35 g / m²）とトイレットペーパー（目付け量 20 g / m²）との間に挟み込んで加熱ロールに送り、実施例 6 と同様のヒートエンボスを施して積層型吸水性複合体を得た。

上記積層型吸水性複合体を用いて前記各評価試験を行った。結果を表 4 に示した。

表 4

	人工尿吸水量 (kg / m^2)	人工尿吸水速度 (kg / m^2)
実施例 6	11.7	8.0
実施例 7	12.3	8.3

失禁ライナーの評価

5 (評価用失禁ライナー作製方法)

実施例 6、7 の積層型吸水性複合体及び参考例 1 として実施例 2 の吸水性複合体をそれぞれ $4.5 \text{ cm} \times 14 \text{ cm}$ に切り出した。次に、これらをそれぞれ不織布とポリエチレンシートで挟み、周囲をホッチキスで固定して紙おむつ (失禁ライナー) 評価サンプルを作製した。

- 10 図 3 に、作製した失禁ライナーの構成を示した。図 3 中 (a) は実施例 6 の積層型吸水性複合体を用いて作製した失禁ライナー、(b) は実施例 7 の吸水性複合体を用いて作製した失禁ライナー、(c) は実施例 1 の吸水性複合体を用いて作製した失禁ライナーである (参考例 1)。図 1 中、52 は不織布、54 は吸水性複合体、56 はトイレットペーパー、58 は不織布、60 はポリエチレンシートである。

(失禁ライナー評価方法)

- 20 不織布 58 を上面にして失禁ライナーを水平面上に置き、不織布 58 の中心部分に筒 ($\phi 26 \text{ mm}$) を乗せ、その中に人工尿 (青色に着色したもの) 5 ml を一気に流し込んだ。筒内の人工尿が失禁ライナー中に吸収されるのに要する時間を測定し、これを第一吸水時間とした。3 分間放置後、再び失禁ライナー中心部分に筒を置き、前回と同様人工尿 5 ml を一気に流し込み、第二吸水時間を測定した。2 分間放置後、失禁ライナー中心部分に予め質量を測定済みの $4 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$

-29-

mに切り出したキッチンペーパー10枚（W1 g）を乗せた。その後、キッチンペーパーの上に更に100 g（4 cm×5 cm）の錘を乗せて10秒間加圧した。キッチンペーパーを取り除き、その質量を測定した（W2 g）。以下の式で逆戻り量を求めた。

$$5 \quad \text{逆戻り量} = W2 - W1$$

逆戻り量を測定した後、失禁ライナーを切り開き、人工尿の拡散領域最大幅を定規で測定し、これを拡散距離とした。結果を表5に示した。表5における実施例6、7（これらは積層型吸水性複合体を使用した例）と、参考例1（実施例2の吸水性複合体を使用した例）との比較により、積層化することにより各種の吸水性能が大幅に改良されていることが分かる。

表 5

失禁ライナー	吸水時間(sec)		拡散距離 (cm)	逆戻り量 (g)
	第1	第2		
実施例6	2	7	10.7	0.02
実施例7	1	6	11.0	0.01
参考例1	2	33	6.0	0.66

請求の範囲

1. 下記工程 (A) 及び (B)、
- 5 (A) 加熱して起毛させた繊維質基材に、アクリル酸および／又はその塩を含む単量体水溶液を噴霧して前記繊維質基材を構成する繊維に前記単量体水溶液の液滴を担持させる工程、
(B) 前記液滴中の単量体を重合させることにより吸水性樹脂粒子が繊維質基材を構成する繊維に付着した吸水性複合体を得る工程、
- 10 からなる吸水性複合体の製造方法。
2. 下記工程 (A)、(B)、及び (C)、
(A) 加熱して起毛させた繊維質基材に、アクリル酸および／又はその塩を含む単量体水溶液を噴霧して前記繊維質基材を構成する繊維に前記単量体水溶液の液滴を担持させる工程、
- 15 (B) 前記液滴中の単量体を重合させることにより吸水性樹脂粒子が繊維質基材を構成する繊維に付着した吸水性複合体を得る工程、
(C) 前記工程 (B) で得られる吸水性複合体を熱圧縮する行程、
- からなる吸水性複合体の製造方法。
3. 吸水性樹脂粒子の繊維質基材に対する付着量が 100 g/m^2 以上
- 20 である請求の範囲第1項又は第2項に記載の吸水性複合体の製造方法。
4. 吸水性樹脂粒子の繊維質基材に対する付着量が $250 \sim 500\text{ g/m}^2$ である請求の範囲第1項又は第2項に記載の吸水性複合体の製造方法。
5. 単量体水溶液が、単量体質量に対し $1000 \sim 5000\text{ ppm}$ の
- 25 架橋剤を含有する請求の範囲第1項又は第2項に記載の吸水性複合体の製造方法。
6. 単量体水溶液を噴霧する繊維質基材が引張強さ $50 \sim 300\text{ g/}$

2 5 mmの不織布である請求の範囲第1項又は第2項に記載の吸水性複合体の製造方法。

7. 下記工程(A)、(B)、及び(D)、

5 (A) 加熱して起毛させた繊維質基材に、アクリル酸および／又はその塩を含む単量体水溶液を噴霧して前記繊維質基材を構成する繊維に前記単量体水溶液の液滴を担持させる工程、

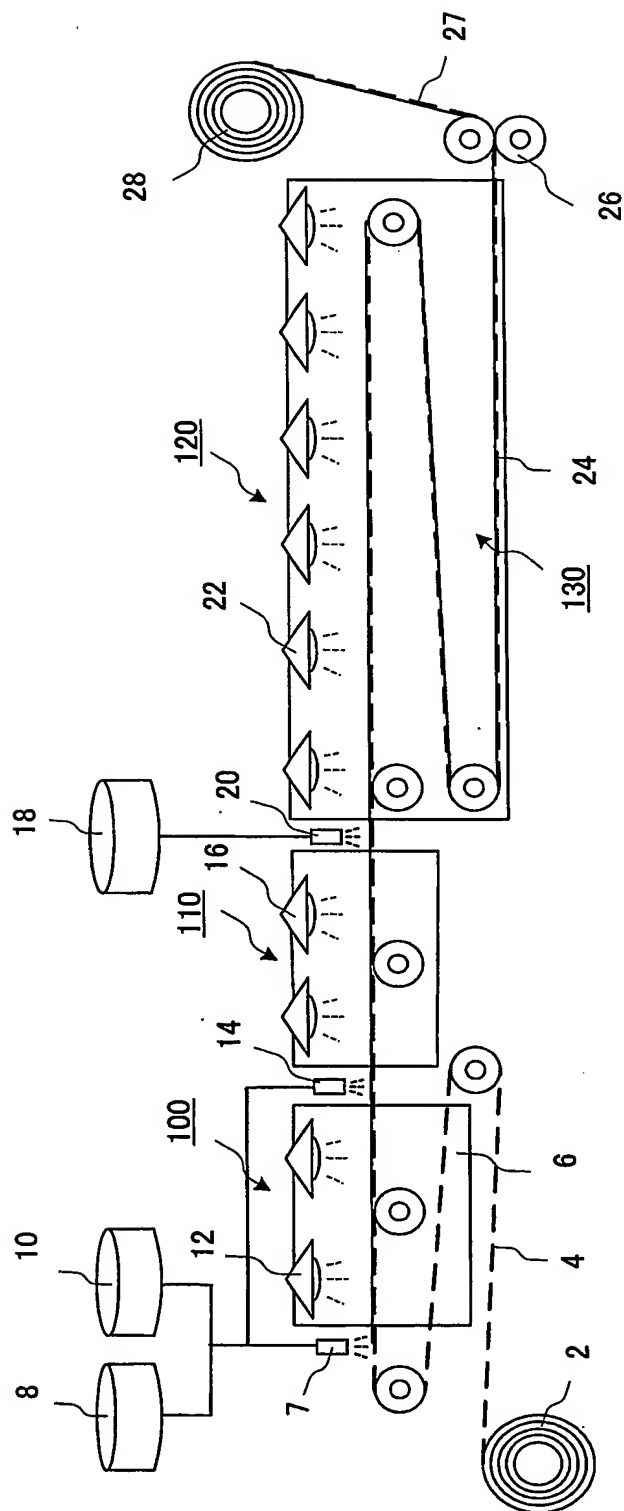
(B) 前記液滴中の単量体を重合させることにより吸水性樹脂粒子が繊維質基材を構成する繊維に付着した吸水性複合体を得る工程、

10 (D) 前記工程(B)で得られる吸水性複合体と繊維質基材とを重ねて積層体を得、次いで一對のロールのうち少なくとも一方のロールが加熱されているロール間に前記積層体を通過させて前記積層体を熱圧縮することにより、吸水性複合体と繊維質基材とを熱融着させる工程、
からなる積層型吸水性複合体の製造方法。

15 8. 一對のロールの少なくとも一方のロールの表面に凹凸模様が形成されている請求の範囲第7項に記載の積層型吸水性複合体の製造方法。

1/3

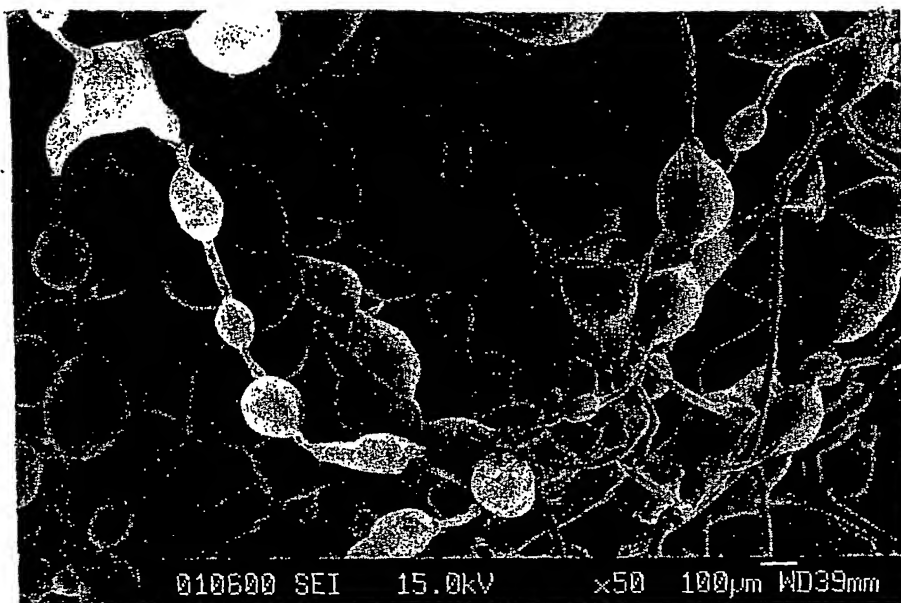
FIG. 1



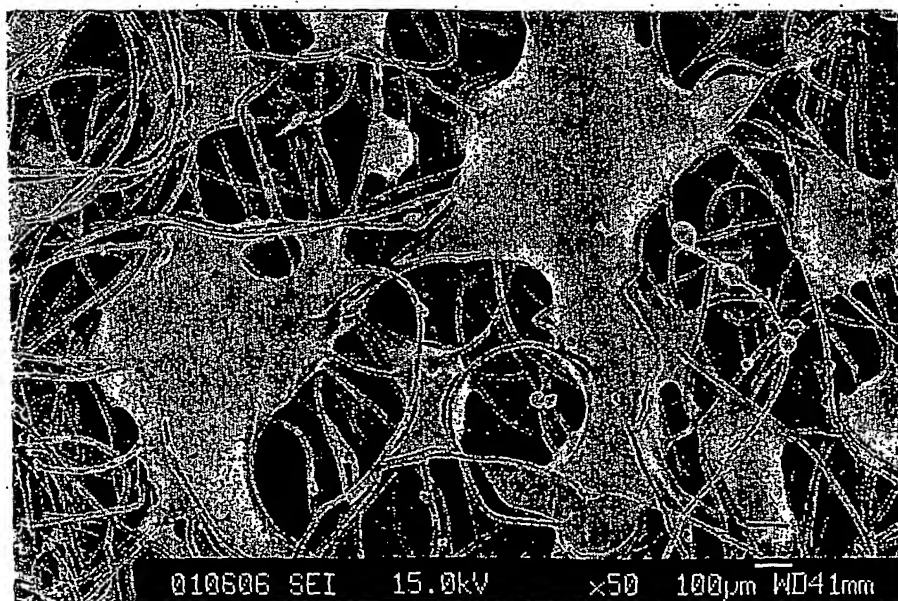
2/3

FIG. 2

(A)

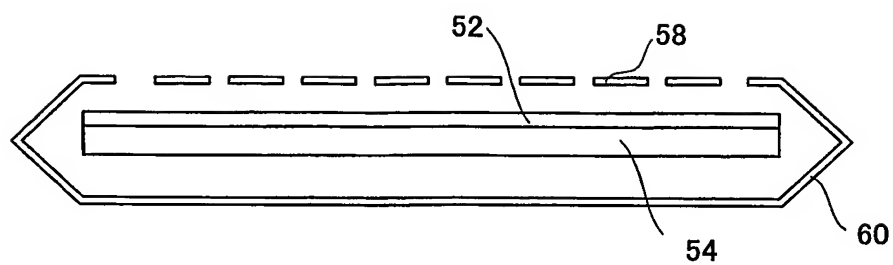


(B)

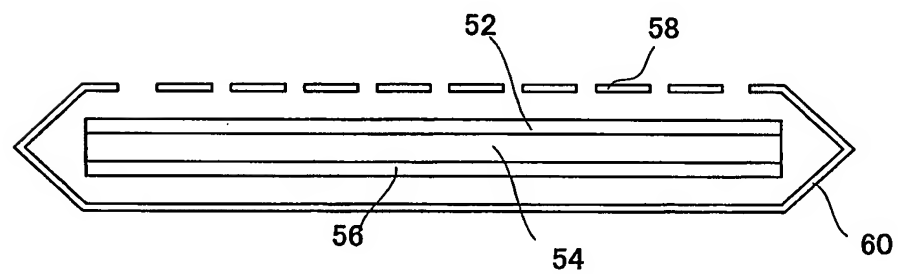


3/3

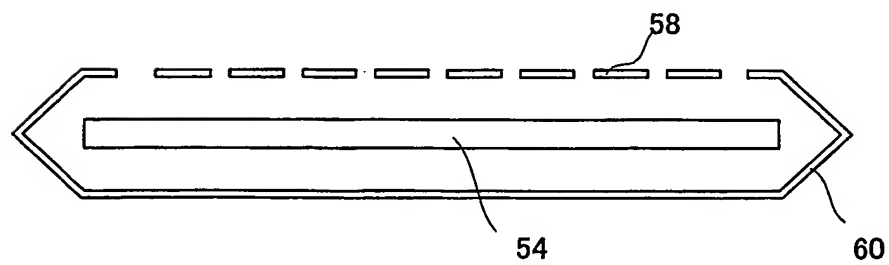
FIG. 3



(a)



(b)



(c)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/11149

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ D06M15/263, D06M14/10, D06M13/203, D06C11/00, C08F20/06;
C08F2/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ D06M15/263, D06M14/10, D06M13/203, D06C11/00, C08F20/06,
C08F2/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-214399 A (Japan Absorbent Technology Institute), 07 August, 2001 (07.08.01), Full text (Family: none)	1-8
A	JP 2001-212899 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 07 August, 2001 (07.08.01), Full text (Family: none)	1-8
A	EP 000777000 A1 (Toyobo Co., Ltd.), 04 June, 1997 (04.06.97), Full text & US 005853879 A1 & DE 069615509 T & JP 9-158040 A	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 November, 2003 (28.11.03)

Date of mailing of the international search report
16 December, 2003 (16.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ D06M15/263, D06M14/10, D06M13/203, D06C11/00, C08F20/06, C08F2/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ D06M15/263, D06M14/10, D06M13/203, D06C11/00, C08F20/06, C08F2/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-214399 A (株式会社日本吸収体技術研究所) 2001.08.07, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2001-212899 A (三井化学株式会社) 2001.08.07, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	EP 000777000 A1 (東洋紡績株式会社) 1997.06.04, 全文 & US 005853879 A1 & DE 069615509 T & JP 9-158040 A	1-8

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「Q」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28.11.03

国際調査報告の発送日

16.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐野 健治



4S

7722

電話番号 03-3581-1101 内線 3430